

Prof. dr hab. inż. Janusz Stangret
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
Katedra Chemii Fizycznej

Gdańsk, 15 listopada 2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej
„Mikroheterogeniczność mieszanin binarnych w fazie ciekłej”
wykonanej przez mgr inż. Pawła Tomzę
pod kierunkiem prof. dr hab. Mirosława Czarneckiego
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Niniejszą recenzję sporządzono na wniosek Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego. Przewód doktorski mgr inż. Pawła Tomzy realizowany jest wg zapisów Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

W opinii fizykochemików, mieszaniny substancji makroskopowo homogenicznych wykazują mikroheterogeniczność na poziomie molekularnym jeśli substancje te różnią się istotnie pod względem właściwości fizykochemicznych oraz budową chemiczną ich cząsteczek. Te mikro niejednorodności wynikają z obecności w roztworze domen ugrupowań molekularnych (klastrów, agregatów, asocjatów, kompleksów molekularnych), których względne ilości zmieniają się wraz ze składem roztworu. Często struktura mikroskopowa mieszaniny ciekłej determinuje jej właściwości makroskopowe.

Głównym celem pracy mgr inż. Pawła Tomzy było wykazanie lub też potwierdzenie tezy, że mikroheterogeniczność roztworów ma charakter wszechobecny i uniwersalny, a tym samym może występować także w przypadku mieszanin składników różniących się między sobą nieznacznie. W tym celu Doktorant przeprowadził badania trzech grup mieszanin rozpuszczalników wykazujących różne możliwości oddziaływań międzycząsteczkowych oraz nieograniczoną mieszalność w całym zakresie składów roztworów. Zbadane mieszaniny to takie w których: (1) oba składniki mogą tworzyć wiązania wodorowe, (a) układy typu woda+alkohol (woda/1-propanol, woda/2-propanol, H_2O/CH_3OH i H_2O/CD_3OH) oraz (b) układy typu alkohol+alkohol (metanol/etanol, metanol/tetrabutanol), (2) tylko jeden ze składników posiada możliwość tworzenia wiązania wodorowego, układy typu alkohol+węglowodór (1-heksanol/n-heksan, 1-heksanol/cykloheksan, cykloheksanol/n-heksan i cykloheksanol/cykloheksan), (3) żaden ze składników nie tworzy wiązań wodorowych, układy typu węglowodór+węglowodór (benzen/toluen, benzen/cykloheksan, benzen/n-heksan, n-heksan/cykloheksan i n-heksan/n-heptan). Jako podstawową metodę badawczą zastosowano spektroskopię FTIR w zakresach MIR oraz NIR. Analiza danych widmowych została wsparta zastosowaniem dwuwymiarowej analizy korelacyjnej (2DCOS) oraz metod chemometrycznych (PCA, EFA oraz MCR-ALS). W ramach współautorskich publikacji interpretację wyników dodatkowo wsparto obliczeniami teoretycznymi DFT

Cel pracy jest nie tylko ciekawy poznawczo, ale także ważny dla chemii fizycznej roztworów. Wybór układów oraz metodyka badawcza są właściwie dobrane. Spektroskopia oscylacyjna jest bardzo czułym narzędziem rejestracji zmiany otoczenia molekularnego badanych cząsteczek, a zastosowane metody analizy widm istotnie ułatwiają ich interpretację.

Rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Tomzy ma układ klasyczny, liczy 154 strony i składa się z siedmiu rozdziałów głównych. W pierwszym rozdziale znajdziemy spis skrótów wykorzystywanych w pracy. Rozdział drugi to obszerny wstęp teoretyczny (45 stron) podzielony na podrozdziały, w tym poświęcony sformułowaniu celu pracy. Pozostałe podrozdziały dotyczą zjawiska heterogeniczności, jego podstaw fizycznych, oddziaływań międzycząsteczkowych, objawów występowania mikroheterogeniczności w różnych mieszaninach znanych na podstawie literatury, metod badania zjawiska oraz analizy danych spektralnych. Kolejne rozdziały to część eksperymentalna oraz wyniki i dyskusja podzielone na podrozdziały zgodnie z układami mieszanin wymienionych już wcześniej. Dalsze rozdziały to podsumowanie, literatura, spis tabel i spis rysunków. Bibliografia liczy 208 pozycji i w zdecydowanej większości obejmuje ostatnie 25 lat, przy czym najnowsza cytowana praca oryginalna pochodzi z roku 2021.

Wyniki przedstawione w pracy doktorskiej zostały już opublikowane w latach 2015–2019 w formie 6 współautorskich artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR (2x *J. Mol. Liq.*, 2x *Spectr. Chim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr.*, 2x *RSC Adv.*) W publikacjach tych Doktorant trzykrotnie jest pierwszym autorem, dwukrotnie jest drugim i raz czwartym. Na podstawie dostarczonego mi oświadczenia autora, jego wkład w powstanie omawianych publikacji powtarza się i polega na: współudziale w pomiarach widm, na numerycznej i chemometrycznej ich analizie oraz dyskusji wyników i współudziale w przygotowaniu publikacji. Materiał badawczy zawarty w pracy doktorskiej był także podstawą dla 4 komunikatów na konferencyjnych międzynarodowych.

Rozprawa napisana została w sposób przystępny i zrozumiały. Do jej edycji mam tylko dwie uwagi: (1) w przypadku pracy napisanej w języku polskim na rysunkach nie powinno pojawiać nazewnictwo w języku angielskim, (2) przy cytowaniu pozycji bibliograficznych w pracy doktorskiej należałoby podawać wszystkich autorów publikacji.

Materiał eksperymentalny zawarty w pracy jest bardzo obszerny. Sam wybór układów badawczych jest dobrze merytorycznie zaplanowany. Uzyskane dane widmowe są właściwie zanalizowane i logicznie zinterpretowane w ramach przyjętej konwencji i tkwiących w niej założeń. W każdym z omówionych przypadków udało się pokazać występowanie zjawiska mikroheterogeniczności i tym samym potwierdzić iż jest ono wszechobecne. We wszystkich typach badanych mieszanin zaobserwowano występowanie skupisk zarówno jednorodnych, czyli składających się z jednego rodzaju cząsteczek, zwanych homoklastami, jak i klastrów utworzonych przez różne cząsteczki, zwanych heteroklastami. Populacja tych ostatnich w każdym przypadku była największa dla mieszaniny w przybliżeniu równomolowej. Udało się także sformułować szczegółowe wnioski dotyczące struktury roztworów w przypadku zbadanych układów. Już te informacje są bardzo cenne dla fizykochemii roztworów i stanowią

oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Możliwe były także uogólnienia dotyczące wpływu różnic w budowie cząsteczek, ich wielkości i kształtu, właściwości fizykochemicznych a także różnic w możliwościach tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych na stopień występowania mikroheterogeniczności. Potwierdzają one ogólny wniosek, że większe różnice determinują również większą niejednorodność roztworu na poziomie mikro.

Z pozycji recenzenta pozwolę sobie na wskazanie drobnych pomyłek i uwag:

- str. 77 i 78, na Rys. 25 i 26 nie zgadza się znak nadmiarowej absorbancji przy 1660 cm^{-1} dla CH_3OH i CD_3OH ; najprawdopodobniej na Rys. 26 zamieniono opis osi rzędnych między rysunkami a i b,
- str. 110 pierwsze zdanie w podrozdziale Wnioski podaje, że alkanany tworzą homoklastry tylko gdy x_{alc} jest wiekszy niż 0.4 – 0.6; na podstawie Rys. 49a-52a widać, że w zdaniu powinno wystąpić słowo mniejszy,
- str. 115 pierwsze zdanie; czy w przypadku bezwodnych mieszanin związków alifatycznych można mówić o oddziaływaniach hydrofobowych?

Moje największe zainteresowanie wzbudzają układy w których składniki mieszaniny różnią się nieznacznie pod względem właściwości chemicznych i fizycznych. Spośród zbadanych układów, mieszanina benzen + toluen oraz n-heksan + n-heptan jest tutaj najlepszym odniesieniem. Dalsza część tej recenzji jest zaproszeniem Doktoranta do dyskusji naukowej i ustosunkowania się do poruszonych niżej wątków.

Doktorant w swojej argumentacji odwołuje się do pojęcia roztworów doskonałych (idealnych). Wartości nadmiarowych funkcji termodynamicznych mieszania są ilościową miarą odchylenia układów rzeczywistych od doskonałości. Widma oscylacyjne binarnych mieszanin zmierzone w całym zakresie składow składają się z możliwości wyznaczenia tzw. widm nadmiarowych, co Doktorant czyni w swojej pracy, i prowokują do dyskusji ich w aspekcie odchylenia roztworów od doskonałości. Spektroskopia oscylacyjna jest niezwykle czułym narzędziem rejestracji zmian otoczenia molekularnego badanych cząsteczek i potencjalnie (przy wsparciu metod teoretycznych) może umożliwiać rozpoznanie przyczyn odchylenia roztworów od doskonałości. W ostatnich latach ukazały się jednak prace (T.G. Mayerhöfer, O. Ilchenko, A. Kutyk, J. Popp, *Beyond Beer's Law: Quasi-Ideal Binary Liquid Mixtures*, Applied Spectroscopy, 76(1), 92-104, 2022 i pozycje w niej cytowane) kwestionujące możliwość interpretacji widm nadmiarowych mieszanin rozpuszczalników w kontekście odchylenia od doskonałości, a nawet stosowania metod chemometrycznych do analizy takich układów. Według autorów cytowanej pracy, bezpośrednią przyczyną tej negacji jest brak spełniania prawa Beera w tak szerokim zakresie stężeń, za czym stoją jednak prawa fizyki dotyczące właściwości optycznych mieszanin (współczynnika załamania światła) i te wynikające z teorii Lorenza-Lorenza, relacji Kramersa-Kroniga czy też relacji Maxwella. Brakuje mi w pracy mgr inż. Pawła Tomzy odpowiedniego podrozdziału w części literaturowej rozprawy na temat tych zagadnień i późniejszego uwzględnienia związanych z nimi efektów we wnioskach końcowych. W mojej opinii mogą być one nie do pominięcia w przypadku mieszanin składników bardzo podobnych, podczas gdy w pozostałych przypadkach wnoszą prawdopodobnie tylko niewielką modyfikację do wyników analizy widmowej.

W przypadku mieszanin składników o bardzo podobnych właściwościach proponowałbym subtelną semantyczną zmianę prowadzenia dyskusji – nie w aspekcie występowania mikrofaz (klastrow) różnego typu, lecz zmieniających się otoczeń molekularnych cząsteczek absorbujących promieniowanie. W tym ujęciu w rozważanych układach mielibyśmy do czynienia z niejednorodnością otoczeń molekularnych cząsteczek składników i wciąż z mikroheterogenicznością roztworów. Tak to widzi spektroskopia oscylacyjna, ujawniając niezerowe widma nadmiarowe, a także niezerowe widma asynchroniczne dwuwymiarowej korelacji, świadczące o braku addytywnych zmian zachodzących w układzie wraz ze składem mieszaniny. Może zatem postawiona przez Doktoranta teza o ograniczonej stosowności prawa Raoult'a (str. 126) jest jeszcze przedwczesna? Pomocą w odpowiedzi na to pytanie mogłoby być wyobrażenie sobie jaki powinien być wynik analizy chemometrycznej przeprowadzonej dla hipotetycznej mieszaniny wykazującej statystyczną wzajemną mieszalność obu składników, czyli dla mieszaniny doskonałej w sensie termodynamicznym (brak różnic w budowie chemicznej składników, ich wielkości i kształtu, brak różnic energetycznych w oddziaływaniach międzycząsteczkowych i typach tych oddziaływań, brak różnic w masie cząsteczkowej składników). W tej analizie szczególnie ważne byłoby ustalenie liczby czynników głównych, czyli liczby typów otoczeń molekularnych składników mieszaniny, i ich profili stężeniowych.

W podsumowaniu, praca doktorska mgr inż. Pawła Tomzy oparta jest o bardzo bogaty materiał eksperymentalny. Wyniki uzyskane zostały w oparciu o zaawansowane metody analizy danych widmowych, których przeprowadzenie i dalsza interpretacja wymagały od Doktoranta głębokiej wiedzy teoretycznej. Dostarczyły one informacji na temat struktur molekularnych formujących się w wielu binarnych mieszaninach składników o różnych właściwościach, cennych dla chemii fizycznej roztworów. Doktorantowi udało się potwierdzić występowanie zjawiska mikroheterogeniczności we wszystkich zbadanych binarnych mieszaninach i tym samym pokazać, iż ma ono charakter uniwersalny. Praca przyczyniła się do lepszego rozumienia elementarnych zjawisk fizykochemicznych zachodzących w fazie ciekłej. Wyniki pracy zostały opublikowane w 6 bardzo dobrych czasopismach o zasięgu światowym oraz przedstawiane na 4 konferencjach międzynarodowych.

Stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Pawła Tomzy spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie o z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Janusz Stangret